

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

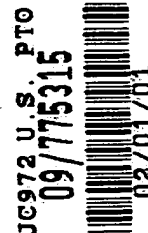
EXPRESS MAIL NO. EL483172585US

Applicant : Hyun-Sook Jung, et al.
Application No. : N/A
Filed : February 1, 2001
Title : POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR
RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND
METHOD OF PREPARING SAME

Grp./Div. : N/A
Examiner : N/A

Docket No. : 41671/DBP/Y35

5



LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
February 1, 2001

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korean patent Application No. 2000-6854, which was filed on February 14, 2000, and Korean patent Application No. 2000-26267, which was filed on May 17, 2000, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,
CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By *D. Bruce Prout*
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam
Enclosure: Certified copy of patent applications



JC972 U.S. PRO
09/775315



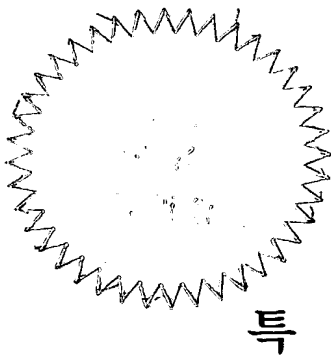
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2000년 제 26267 호
Application Number

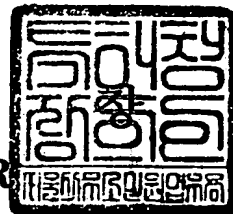
출원 년 월 일 : 2000년 05월 17일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)



2000 년 12 월 05 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2000.05.17
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 활물질
【발명의 영문명칭】	POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【대리인】	
【성명】	이상헌
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-065837-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정현숙
【성명의 영문표기】	JUNG, Hyun Sook
【주민등록번호】	740130-2056123
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조재필
【성명의 영문표기】	CHO, JAE PHIL
【주민등록번호】	671216-1683138
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

김근배

【성명의 영문표기】

KIM, Geun Bae

【주민등록번호】

610414-1093716

【우편번호】

330-300

【주소】

충청남도 천안시 성성동 산 24번지

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김원호 (인) 대리인
 이상현 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

12 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

4 항 237,000 원

【합계】

266,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것으로서, 이 양극 활물질은 리튬 니켈망간계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 포함한다.

상기 양극 활물질은 충방전 특성, 열적 안정성이 우수하고, 용량이 높으며 저렴하다.

【대표도】

도 1

【색인어】

망간, 니켈, 양극활물질, 리튬이차전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 양극 활물질{POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 2는 비교예에 따라 제조된 양극 활물질의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> [산업상 이용 분야]

<4> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 충방전 특성 및 안정성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

<5> [종래 기술]

<6> 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동이 가능한 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

<7> 이러한 리튬 이차 전지의 음극(anode) 활물질로서 리튬 금속이 사용되기도 하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우에는 전지의 충방전 과정 중 리튬 금속의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되어 전지 단락 및 전지 폭발의 위험성이 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 구조 및 전기적 성질을 유지하면서 가역적으로 리튬이온을 받아들이거나 공급할 수 있으며, 리튬 이온의 삽입 및 탈리시 반쪽 셀 포텐셜이 리튬 금속과 유사한 탄소계 물질이 음극 활물질로서 널리 사용되고 있다.

<8> 리튬 이차 전지의 양극(cathode) 활물질로는 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능한 금속의 칼코젠화(chalcogenide) 화합물이 일반적으로 사용되며, 대표적으로는 LiCoO_2 등의 코발트계, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 망간계, LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등의 니켈계 등의 복합 금속 산화물이 실용화되어 있다.

<9> 상기 양극 활물질 중 LiCoO_2 등의 코발트계 양극 활물질은 실온에서 $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$ 정도의 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이다. 그러나 상기 코발트계 양극 활물질은 Co 원소의 희소성으로 인해 비싼 단점이 있다. 또한, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 활물질은 값이 비교적 싸며, 환경 오염도 적고, 평탄한 충방전 특성 및 열적 안정성이 우수하다는 장점이 있으나, 용량이 작은 단점이 있다. 또한, LiNiO_2 는 상기한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내나, Ni계 산화물 자체 구조의 불안정성으로 인해 충방전 특성 및 열적 안정성면에서 문제점이 나타나고 있다.

<10> 최근에는, 전극 특성이 우수하나, 비싼 Co계 양극 활물질을 대체하기 위해 Co 함량을 줄인

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M은 Ni, Fe, Cr 또는 V 중 하나 이상, $0 < x \leq 0.27$) 등의 리튬 복합 금속 산화물이 연구되고 있다. 그러나 Co의 함량이 적어질수록 전지의 충방전 특성 및 열안정성이 나빠지는 단점이 있다(미국 특허 제 4,770,960 호).

<11> 또한, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_n\text{O}_2$ (M은 Al, Ti, W, Cr, Mo, Mg, Ta, Si 또는 이들의 혼합물, $x=0-1$, $y+z+n=\text{약 } 1$, $n=0-0.25$, z 와 n 중 하나는 0보다 크고, z/y 는 0-약 1/3)와 Mn계 산화물 즉, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-r}\text{M}_1\text{O}_4$ (M_1 은 W, Ti, Cr 또는 이들의 혼합물, $r=0-1$)를 물리적으로 혼합하는 연구도 진행되었다(미국 특허 제 5,783,333 호). 그러나 이 방법도 역시 비싼 코발트를 사용하는 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 충방전 특성 및 열적 안정성이 우수하고, 용량이 높은 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명의 다른 목적은 저렴한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<14> 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 니켈망간계 산화물 및 리튬 망간계 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈망간계 산화물에 대한 리튬 망간계 산화물의 중량 비율이 1 미만인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

<15> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<16> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 비싼 코발트계 산화물을 대체하기 위하

여, Co를 사용하지 않고, Li, Ni, Mn만으로 구성되어 있는 양극 활물질이다. 즉, 용량 특성이 우수하고 저렴하나, 구조의 불안정성으로 인해 충방전 특성 및 열적 안정성이 나쁜 단점이 있는 니켈계 산화물과 충방전 특성 및 열적 안정성이 우수하나, 용량이 적은 단점이 망간계 산화물을 사용한다. 본 발명의 양극 활물질은 종래의 니켈계 산화물에 망간을 도입한 니켈망간계 산화물과 망간계 산화물을 이용하여 충방전 특성, 열적 안정성이 우수하고, 용량이 크며, 저렴한 효과가 있다.

<17> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 니켈망간계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 포함한다. 이때, 리튬 니켈망간계 산화물을 리튬 망간계 산화물보다 과량으로 포함한다. 즉, 리튬 니켈망간계 산화물에 대한 리튬 망간계 산화물의 중량비가 1 미만만이 되도록 포함한다. 리튬 니켈망간계 산화물이 리튬 망간계 산화물과 동량 또는 더 적은 양으로 사용하면, 용량이 저하되는 문제점이 있다. 더욱 바람직하게는, 리튬 니켈망간계 산화물과 리튬 망간계 산화물의 혼합 비율을 90 내지 60 : 10 내지 40 중량%로 한다.

<18> 상기 리튬 니켈망간계 산화물로는 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2+z}$ ($0 < x < 1.3$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.5$)을 사용할 수 있고, 상기 망간계 산화물로는 $\text{Li}_{1+x'}\text{Mn}_{2-x'}\text{O}_{4+z}$ ($0 \leq x' \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.5$)을 사용할 수 있다. 즉, 본 발명의 양극 활물질은 고가의 코발트를 포함하지 않으므로, 매우 경제적이다.

<19> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 이용하여 리튬 이차 전지를 제조하는 방법은 이 분야에 이미 널리 알려져 있으며, 그 대표적인 방법을 예로 들어 설명하면, 먼저 리튬 니켈망간계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 혼합하여 양극 활물질을 제조한다. 이때, 리튬 니켈망간계 산화물을 리튬 망간계 산화물보다 과량으로 사용한다. 즉,

리튬 니켈망간계 산화물에 대한 리튬 망간계 산화물의 중량비가 1 미만이 되도록 혼합한다. 리튬 니켈망간계 산화물이 리튬 망간계 산화물과 동량 또는 더 적은 양으로 사용되면, 용량이 저하되는 문제점이 있다. 더욱 바람직하게는, 리튬 니켈망간계 산화물과 리튬 망간계 산화물의 혼합 비율을 90 내지 60 : 10 내지 40 중량%로 한다.

<20> 상기 리튬 니켈망간계 산화물로는 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2+z}$ ($0 < x < 1.3$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.5$)을 사용할 수 있고, 상기 망간계 산화물로는 $\text{Li}_{1+x'}\text{Mn}_{2-x'}\text{O}_{4+z}$ ($0 \leq x' \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.5$)을 사용할 수 있다.

<21> 제조된 양극 활물질을 폴리비닐피롤리돈 등의 결합제 및 아세틸렌블랙, 카본 블랙 등의 도전제와 함께 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조한다. 상기 슬러리 조성물을 Al 포일 등의 전류 집전체에, 집전체 두께를 포함하여 60~70 μm 가 되도록 도포한 후, 건조하여 양극을 제조한다.

<22> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<23> (실시예 1)

<24> $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말과 LiMn_2O_4 분말을 90 : 10 중량%의 혼합 비율로 유발에서 잘 섞은 후, 상기 혼합물과 도전제(아세틸렌 블랙, 62.5 m^2/g)/결착제(폴리비닐리덴 플루오라이드, 1.30 dl/g)=94/3/3의 무게 비율로 측량한 후 N-메틸-2-피롤리돈 유기 용매에 녹여 양극 제조용 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 Al 포일 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후(60 μm , 포일 두께 포함) 135 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 3시간 이상 건조한 후 프레싱하여 양극을 제작하였다. 이어서, 글로브 박스(glove box) 내에서 리튬 금속을 대극으

로 사용하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<25> (실시예 2)

<26> $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말과 LiMn_2O_4 분말을 80 : 20 중량%의 혼합 비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<27> (실시예 3)

<28> $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말과 LiMn_2O_4 분말과 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 분말을 70 : 30 중량%의 혼합 비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<29> (실시예 4)

<30> $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말과 LiMn_2O_4 분말을 60 : 40 중량%의 혼합 비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<31> (비교예 1)

<32> $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말과 LiMn_2O_4 분말을 90 : 10 중량%의 혼합 비율로 유발에서 잘 섞은 후, 상기 혼합물과 도전제(아세틸렌 블랙, 62.5m²/g)/결착제(폴리비닐리덴 플루오라이드, 1.30dl/g)=94/3/3의 무게 비율로 측량한 후 N-메틸-2-피롤리돈 유기 용매에 녹여 양극 제조용 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 Al 포일 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후(60μm, 포일 두께 포함) 135℃ 오븐에서 3시간 이상 건조한 후 프레스하여 양극을 제작하였다. 이어서, 글로브 박스(glove box) 내에서 리튬 금속을 대극으로 사용하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<33> (비교예 2)

<34> $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말과 LiMn_2O_4 분말을 80 : 20 중량%의 혼합 비율로 혼합한 것

을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<35> (비교예 3)

<36> $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말과 LiMn_2O_4 분말을 70 : 30 중량%의 혼합 비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<37> (비교예 4)

<38> $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 분말과 LiMn_2O_4 분말을 60 : 40 중량%의 혼합 비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<39> 상기 실시예 1-4 및 비교예 1-4의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지를 이용하여 4.3V~3.0V 사이에서 $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$ (1회), $0.2\text{C} \leftrightarrow 0.2\text{C}$ (3회), $0.5\text{C} \leftrightarrow 0.5\text{C}$ (10회), $1\text{C} \leftrightarrow 1\text{C}$ (100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 전지의 충방전 특성을 평가하였다. 측정된 방전 용량, 방전 전압 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 아울러, 양극 활물질의 열적 안정성을 알아보기 위하여, 제조된 전지를 4.3V로 충전한 후, 전지를 분해하여 양극 극판만을 분리하여 하루정도 말린 후 DSC(differential scanning calorimetry)를 측정하여, 열분해 온도(산소 분해 온도)를 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에 나타낸 열분해 온도(산소 분해 온도)는 주위의 온도가 증가되면, 구조적으로 불안정한 충전 상태의 양극 활물질에서 금속과 산소의 결합이 깨어져서 산소가 분해되는 온도를 말한다. 이렇게 분해된 산소를 전지 내부에서 전해액과 반응하여 폭발할 위험성이 있으므로, 열분해 온도의 측정은 전지의 안정성을 확인할 수 있는 중요한 방법이다. 하기 표 1에서, 우수, 불량은 LiCoO_2 을 사용한 전지의 특성(160mAh/g, 3.92V, 220℃ 이상)을 기준으로 판단하였다.

<40>

【표 1】

	Ni-Mn/Mn [중량%]	Ni-Co/Mn [중량%]	방전 용량 [mAh/g]	방전 전압 [18mAh/g 기준, V]	열분해온도 [℃]	비고
실시예 2	8/2	-	167	3.906	210	우수
실시예 3	7/3	-	156	3.94	217	우수
실시예 4	6/4	-	152	3.97	205	우수
비교예 2	-	8/2	172	3.82	120	불량
비교예 3	-	7/3	162	3.889	150	불량
비교예 4	-	6/4	145	3.91	205	불량

<41> 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 2-4의 활물질을 이용한 전지가 비교예 2-4의 활물질을 이용한 전지에 비해 방전 용량은 비슷하거나 다소 낮지만, 방전 전압 특성은 우수함을 알 수 있다. 아울러, 실시예 2-4의 활물질을 이용한 전지가 비교예 2-4의 활물질을 이용한 전지보다 열분해 온도가 높으므로, 열적 안정성이 우수함을 알 수 있다.

<42> 또한, 실시예 2-4 및 비교예 2-4의 활물질을 이용한 전지의 초기 충방전 특성을 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다. 도 1 및 도 2에 나타난 것과 같이, 리튬 니켈망간계 산화물과 리튬 망간계 산화물을 8/2로 혼합한 실시예 2와 비교예 2의 경우와 그 비율이 7/3인 실시예 3과 비교예 3의 경우에는 방전 용량 차이가 거의 없다. 그러나 그 비율이 6/4인 실시예 4와 비교예 4의 경우에는, 실시예 3과 실시예 4가 비교예 3과 비교예 4보다 용량이 매우 우수하였다.

<43> 이러한 결과들로, 본 발명의 양극 활물질은 전극 특성이 우수하나 고가인 Co를 사용하지 않고도, Co를 사용한 양극 활물질과 거의 동등한 전지 특성을 나타내며, 또한 열적 안정성은 더 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<44> 본 발명의 양극 활물질은 충방전 특성, 열적 안정성이 우수하고, 용량이 높으며 저렴한 양극 활물질이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

리튬 니켈망간계 산화물; 및

리튬 망간계 산화물

을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈망간계 산화물에 대한 리튬 망간계 산화물의 중량 비율이 1 미만인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈망간계 산화물은 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2+z}$ ($0 < x < 1.3$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.5$)인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 3】

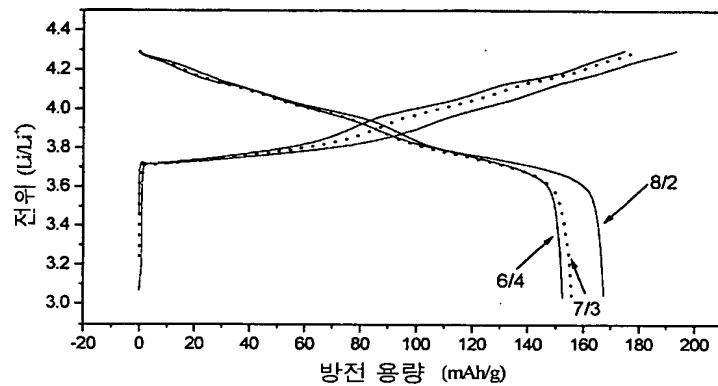
제 1 항에 있어서, 상기 리튬 망간계 산화물은 $\text{Li}_{1+x'}\text{Mn}_{2-x'}\text{O}_{4+z}$ ($0 \leq x' \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.5$)인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈망간계 산화물과 리튬 망간계 산화물의 혼합 비율은 90 내지 60 : 10 내지 40 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【도면】

【도 1】



【도 2】

